

**JAPAN PATENT OFFICE**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

**Date of Application:** September 27, 2002

**Application Number:** JP 2002-282737

**Applicant(s):** CANON KABUSHIKI KAISHA

**Dated this 14th day of October 2003**

**Commissioner,  
Japan Patent Office**

**Yasuo IMAI (Seal)**

**Certificate Issuance No. 2003-3084118**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 8 2 7 3 7  
Application Number:

[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 8 2 7 3 7 ]

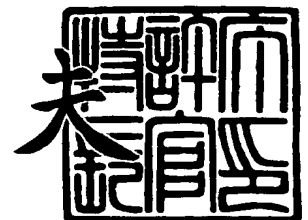
出      願      人            キヤノン株式会社  
Applicant(s):

10/669,376  
9/25/03

2 0 0 3 年 1 0 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4755010

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/00

【発明の名称】 トナー

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 森部 修平

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 小川 吉寛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 遊佐 寛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 粕谷 貴重

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キャノン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100085006

【弁理士】

【氏名又は名称】 世良 和信

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100100549

【弁理士】

【氏名又は名称】 川口 嘉之

【連絡先】 03-3669-6571

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106622

【弁理士】

【氏名又は名称】 和久田 純一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066073

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーにおいて、前記結着樹脂はポリエステル樹脂を含み、

前記トナーの C a r r の噴流性指数が 80 より大きい値であり、前記トナーの C a r r の流動性指数が 60 より大きい値であり、

メタノール及び水の混合溶媒に対する前記トナーの濡れ性を 780 nm の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 80 % のときのメタノール濃度が 45 ～ 65 体積 % の範囲内であり、かつ透過率が 10 % のときのメタノール濃度が 45 ～ 65 体積 % の範囲内であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 前記トナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を 780 nm の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 80 % のときのメタノール濃度が 50 ～ 65 体積 % の範囲内であり、かつ透過率が 10 % のときのメタノール濃度が 50 ～ 65 体積 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 前記トナーは、少なくともトナーと同極性に帯電する疎水性シリカと、シリコンオイル又はシリコンワニスの存在量が 20 ～ 90 質量 % の微粒子凝集体とを有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 前記トナーは、少なくともトナーと同極性に帯電する疎水性シリカと、トナーとは逆極性に帯電する樹脂微粒子と、金属酸化物とを有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法、及びトナージェット法の如き画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真技術を用いた装置は、オリジナル原稿を複写する複写機だけでなく、コンピュータの出力としてのプリンタ、ファクシミリ等の分野でも広く使われている。

#### 【0003】

近年このような装置には、さらなる小型化、さらなる軽量化、そしてさらなる高速化、さらなる高信頼性がきびしく追求されてきており、前記装置は様々な点で、よりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、よりすぐれた装置の実現が成り立たなくなっている。

#### 【0004】

電子写真の現像方法において、種々の現像方法が実用化されてきているが、中でもシンプルな構造の現像器でトラブルが少なく、寿命も長く、メンテナンスが容易であることから、トナーを用いた一成分現像法が好ましく用いられている。しかしながら、従来のトナーでは、表面に付着している流動性向上化剤が現像器内部の攪拌により剥離し、流動性の低下をまねき、帯電量の低下、耐環境特性の低下及び逆極性トナーの発生等の欠点が生じやすく、これについて改良の余地が残されている。

#### 【0005】

粉体の特性の一つとしてトナーの流動性を評価する方法は数多くあり、個々のトナーの流動性はそのトナーに適したどれかの方法により評価できるが、採用する評価方法によっては、トナーの流動性について得られた評価結果が一般性にかける恐れがあるのも事実である。そこで、流動性の関係するいくつかの現象・特性を測定し、粉体の流動性を総合的に評価できる指標として、C a r r の流動性指数・噴流性指数が従来より知られている。

#### 【0006】

流動性指数は、文字通り粉体の重力による流出の難易の評価目安となり、また、噴流性指数はフラッシング現象の起こりやすさの目安である。フラッシングとは、静止された状態で流動性が低下していたものが、振動されて流動し始めると液体のような流動状態になることである。この噴流性指数値が高くなればなるほ

ど、トナー粉体としての流動性や噴流性も高くなることを意味している。

#### 【0007】

これらの値を規定したトナーとしては、C a r r の流動性指数は30以上であることを特徴とするトナーが知られている（例えば、特許公報1参照。）。流動性指数が高い値であれば、よりさらさらとしたトナーとなる。しかし、流動性指数が30以上という大まかな規定では、トナーの攪拌及び、現像スリーブへの供給においては不十分で、画像白抜け等や現像性の低下が見られる。また、流動性だけに着目した場合、流動性が高いトナーであっても、パッキングされた時にほぐれにくいトナーも存在するが、このような特性への対応について上記特許文献1には記載されていない。

#### 【0008】

こういったトナーの流動性を変える為の試みとしては、樹脂の物性を変化させてトナーの流動性を変化させるという試み（例えば、特許文献2参照）が、またワックスによるトナーの流動性変化の試み（例えば、特許文献3参照）が、また磁性体の流動性指数を変化させてトナーの流動性を変化させるという試みが（例えば、特許文献4参照）知られている。しかし、これらのように目的のトナーの流動性指数を得るためにトナーの各種原材料の物性を変化させた場合、目的とする、良好な現像性能が得られなくなる場合がある。

#### 【0009】

また、トナーに関する技術としては、流動性指数が40以上であり、また、外添剤の種類や外添条件により流動性指数を変化させる方法が知られている（例えば、特許文献5参照。）。しかし、特許文献5に記載されている外添剤種は無機微粒子一種のみであるため、流動性が高くても現在の高性能な機械に対応するだけのトナー性能を得られにくい。

#### 【0010】

また、トナーとしては、十分なトナー流動性を保持しつつ、離型性を発現させるために無機微粒子及び金属酸化物粒子を外添した二種外添トナーが知られている（例えば、特許文献6参照。）。しかし、このトナーは、疎水化処理が十分でないために、特に高温高湿環境下で放置された場合には、シリカ吸湿によりトナ

一帯電能が低下してしまうという問題がある。

【0 0 1 1】

トナーの疎水特性を評価する手法として、極性有機溶媒の水溶液に対する濡れ性評価がある。これは極性有機溶媒に対してのトナーの濡れ（沈降度合い）を透過率で測定し、極性有機溶媒に対する濡れ特性（水に対する疎水特性）を評価するものである。つまり低濃度でトナーが濡れ易いほど、吸湿しやすいトナーであることを示しているのである。

【0 0 1 2】

吸湿による特性変化という上記の問題を解決しようとするトナーとしては、メタノール含有率 6 0 乃至 7 2 体積％における透過率が 9 5 % 以上であり、かつ、メタノール含有率 7 4 体積％における透過率が 9 0 % 以上である疎水性シリカを有するトナーが知られている（例えば、特許文献 7 参照。）。このような疎水性シリカはシリカ自体には疎水性の効果はあるが、疎水性シリカがトナーに外添されているために、現像器内部の攪拌により剥離しやすく、その性能を十分に発揮できない。また外添条件によって、トナー表面への分布も異なるため、トナー本来の疎水特性を表しているとは言い難い。

【0 0 1 3】

また別の問題としてトナーが高温・多湿の環境下で使用される場合には、プリント時に発生する紙粉、オゾン等によって形成される低電気抵抗物質により、感光体表面に形成される静電潜像が著しく損なわれるという現象（以下、「画像流れ」と呼ぶ）が生じやすい。この画像流れを防止しようとするトナーとしては、疎水性シリカ及び金属酸化物粒子を外添したトナーが知られている（例えば、特許文献 8 参照。）。しかしながら、上述したような画像流れの防止効果の高いトナーは、通常の場合、ドラムを削り易いトナーであり、このようなトナーを使用した場合には、ドラム寿命の低下の問題が生じてくる。

【0 0 1 4】

さらに、この場合には、ドラム表面が荒れることで、感光ドラム表面に微細粒子が付着する現象（以下、「ドラム融着」と呼ぶ）が生じ易くなる。そこで、画像流れ、及びドラム融着を防止しようとするトナーとしては、トナーと同極性に



帯電する微粒子凝集体、樹脂微粒子、及びトナーとは逆極性に帯電する金属酸化物の三種を外添したトナーが知られている（例えば、特許文献 9 参照。）。しかしながら、このトナーは、帯電性に偏りがあるために、特に高速での現像システムにおいては、トナーの帯電が不均一になり画像にムラが生じる可能性がある。

【 0 0 1 5 】

さらに高速での現像システムにおいては、定着工程における尾引き等の問題を引き起こすことが知られている。ここで言う定着工程での尾引きとは、定着時ニップ部でトナー粒子が静電的反発や熱気流による力を受け、転写紙等の画像支持体の進行方向とは逆方向へ飛ばされる現象を言う。この現象は特に定着時に画像支持体の移動線速の高い高速機に起こりやすい。

【 0 0 1 6 】

又、近年高画質を目指して開発が進んでいる平均粒径が  $4 \sim 8 \mu\text{m}$  のいわゆる微粒トナーにおいては、トナー間の物理的付着力が自重に比べて大きくなるため凝集体ができやすく、上記問題を発生しやすい。

【 0 0 1 7 】

【特許文献 1】

特公昭 5 9 - 2 1 5 4 9 号公報

【特許文献 2】

特開平 7 - 2 8 1 4 7 8 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 2 8 4 5 2 2 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 2 3 0 6 0 4 号公報

【特許文献 5】

特開平 7 - 1 6 0 0 4 4 号公報

【特許文献 6】

特開平 1 1 - 1 8 4 1 4 0 号公報

【特許文献 7】

特開 2 0 0 0 - 3 1 0 8 8 4 号公報

**【特許文献 8】**

特開平 10-073953 号公報

**【特許文献 9】**

特開平 9-190008 号公報

**【0018】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上記問題点を解消したトナーを提供することにある。

即ち、本発明の目的は、高速現像システムにおいてもトナーの帯電安定性に優れ、長期の使用においても画質の劣化、画像濃度の低下が生じず、さらに環境安定性に優れたトナーを提供することにある。

**【0019】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーにおいて、結着樹脂はポリエステル樹脂を含み、トナーの C a r r の噴流性指数が 80 より大きい値であり、トナーの C a r r の流動性指数が 60 より大きい値であり、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を 780 nm の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 80 % のときのメタノール濃度が 45 ～ 65 体積 % の範囲内であり、かつ透過率が 10 % のときのメタノール濃度が 45 ～ 65 体積 % の範囲内であるトナーに関する。

**【0020】****【発明の実施の形態】**

本発明者らは、ポリエステル樹脂を有するトナーにおいて、前記トナーの C a r r の噴流性指数が 80 より大きい値で、かつ特定溶媒に対する濡れ性を制御することで、トナーの現像性、耐久性、流動性に極めて優れ、また、近年要求される高速化、高耐久化においても優れた現像性が得られることを見出した。そしてこれらの特性を実現する一手段として、トナーと同極性に帯電する疎水性シリカと、シリコンワニスの存在量が 20 ～ 90 質量 % の微粒子凝集体、トナーとは逆極性に帯電する樹脂微粒子、及び金属酸化物から選ばれる一種以上とを含む外添剤を提供し、本発明を達成するに至ったのである。

**【0021】**

具体的に説明すると、噴流性指数が80よりも大きい値を示すような、噴流性の良いトナーであれば、攪拌部材の一部に極端な力がかかることでのトナーの付着や画像白抜け等が起きず、例えばカートリッジ使用初期からトナーがなくなるまで安定してトナーを攪拌でき、良好な現像性を与えることができる。さらに高温多湿環境で保存しても凝集しにくく、その後プリンターで画像を出しても良好な画像が得られる。

**【0022】**

また、流動性指数が60よりも大きい場合、高温多湿環境での長期耐久においてもトナーの供給量を一定にでき、画像濃度の低下がなく、安定した画像特性を与えることが可能となる。

**【0023】**

噴流性指数が80以下の場合、高い流動性は得られても、一度詰まってしまうと力を加えてもなかなか流動しにくいため、攪拌部材でトナーを搬送しようとしても、なかなか搬送されず、その結果、例えばカートリッジ内において、トナーがスリーブまで搬送されにくく、スリーブ上に不均一にトナーが載った状態で帯電されるため、トナーの帯電も不均一になり画像にムラが生じる傾向にある。

**【0024】**

さらに、噴流性指数が80以下で流動性が60以下の場合、トナー同士が凝集しやすく、また流動しにくいため、例えばカートリッジ内のトナー収容部から隣の収容部へトナーが搬送されにくい。そのため、トナーが搬送されずに画像白抜け等を起こしたり、スリーブ上で適正量のトナーが存在せず、スリーブ上へのトナーの載り量が低くなり、結果として、スリーブゴーストを起こしたり、また、トナートリボの上昇過多によるかぶりの悪化等の問題を生じる傾向にある。

**【0025】**

本発明にて規定しているトナーの噴流性指数、流動性指数を達成するためには、外添剤の種類と量を十分に調整する必要がある。というのは、トナーの外添処方を含意することで、各外添剤の存在状態が変化し、ゆえにトナーの粉体特性が変わり、噴流性指数を変化させることができるからである。

**【0026】**

このような噴流性を良くする一手段としては、後に詳述するが、少なくとも疎水性シリカと、微粒子凝集体とをトナーの外添剤として用いることが挙げられる。トナーの外添剤として疎水性シリカと、これに同極性の微粒子凝集体とを加えることで、外添剤同士において電氣的な反発力が生じ、疎水性シリカの凝集を押さえ、トナー表面上で疎水性シリカを均一に分散でき、上記の効果が十分に得られるのである。

**【0027】**

さらに、本発明のトナーは、メタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を 780 nm の波長の光の透過率で測定したときに、その透過率におけるメタノール及び水の混合溶媒中のメタノール濃度が特定の濃度領域に属していることを特徴とする。

**【0028】**

本発明においては、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を 780 nm の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 80 % のときのメタノール濃度が 45 ~ 65 体積 % の範囲内であり、また、透過率が 10 % のときのメタノール濃度が 45 ~ 65 体積 % の範囲内であることにより、トナーの帯電特性が安定化し、低温低湿、高温高湿等の各環境下においても優れた現像性を示す。

**【0029】**

図 1 に本発明の後述する実施例 1 のトナーの、780 nm の波長の光の透過率に対するメタノール濃度のグラフを示す。透過率が 80 % を超える領域はトナーがメタノールにほとんど濡れていないことを表しており、透過率が 10 % よりも低い領域はトナーがほぼ完全に濡れていることを表している。

**【0030】**

メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性は、トナー粒子の表面材料組成及びその存在状態により大きな影響を受ける。トナー粒子の表面に、疎水性物質が多いほど高いメタノール濃度でトナー粒子が濡れるようになる。

**【0031】**

トナー粒子表面の疎水性成分、つまり疎水性シリカの比率が多くなるほどトナ

一の帯電性が向上し、より高い現像性が得られるようになるが、過剰に存在すると、トナーの帯電性が高くなり過ぎ、チャージアップによる濃度の低下やかぶりの増加を招くことがある。

#### 【0032】

すなわち、このグラフ（図1）のようにメタノール濃度が45～65体積%で透過率が80%に達し、メタノール濃度が45～65体積%で透過率が10%に達する本発明のトナーは、適正なメタノール濃度でメタノールに濡れることを意味し、トナー粒子中の表面材料組成及びその存在状態が均一であることを意味し、帯電特性に優れたトナーであることを意味する。

#### 【0033】

このような特性を得るためにも、外添剤の種類と帯電特性は特に重要となってくる。本発明に使用している疎水性シリカのみでは、流動性、疎水性は十分であるが、あまりにも疎水性が高いためにトナー表面の帯電状態が支配的になり、チャージアップが生じやすく、良好な現像性を得られにくくなる。本発明者らは、疎水性シリカに加えて、トナーとは逆極性に帯電する樹脂微粒子と金属酸化物を添加することが、いかなる環境においても安定した帯電安定性を示すトナーを提供する上で極めて有効であることを見出した。つまり、逆極性の樹脂微粒子と金属酸化物を添加することで、トナー表面の帯電状態を均一かつ適切な状態にし、チャージアップ傾向を抑えるのである。

#### 【0034】

さらに本発明に使用するポリエステル樹脂は、その末端に負極性をもつカルボキシル基を有するが、このカルボキシル基と正極性を有する樹脂微粒子及び金属酸化物とが相互作用し、トナー表面における外添剤の分散状態がより一層向上する。

#### 【0035】

さらにトナーと同極性に帯電する疎水性シリカ及び微粒子凝集体と、トナーとは逆極性に帯電する樹脂微粒子及び金属酸化物との、正負二種ずつの帯電性物質を外添することが、トナーの帯電性より一層安定させる上で好ましい。

#### 【0036】

透過率が80%のときのメタノール濃度が45～65体積%、好ましくは50～65体積%、より好ましくは55～65体積%の範囲内であることにより、トナー粒子の表面に露出した外添剤の割合が適正な範囲内となり、トナーが適正な帯電量を保てることとなる。

#### 【0037】

透過率が80%のときのメタノール濃度が45体積%よりも低いと、表面への疎水性成分の露出が少ないトナー粒子が数多く存在しているということとなり、十分な帯電量を保持できず、画像濃度が低下しカブリが増加することがある。透過率が80%のときのメタノール濃度が65体積%を超えると、表面に疎水性成分が多く露出しているトナー粒子が数多く存在しているということとなり、チャージアップしやすく、現像性が劣ることがある。

#### 【0038】

また、透過率が10%のときのメタノール濃度が45体積%よりも低いと、ほとんどのトナー粒子において、表面に露出している外添剤の割合が少ないということとなり、トナーが十分に帯電できず現像性が劣る傾向にある。透過率が10%のときのメタノール濃度が65体積%を超えると、表面に過剰に外添剤が存在することとなり、外添剤が遊離しやすく、スリーブコートムラやカブリが増加する傾向にある。

#### 【0039】

さらに、トナーの表面の材料分散性は、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性の挙動を測定することによって知ることができる。表面の材料分散性が均一なほど、トナーがメタノール及び水の混合溶媒に対して濡れ始めてから濡れ終わるまでのメタノールの濃度差が小さくなる。

#### 【0040】

本発明においては、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を波長780nmの光の透過率で測定した場合、透過率が80%の時のメタノール濃度が45～65体積%の範囲内であり、また、透過率が10%の時のメタノール濃度が45～65体積%の範囲内であることにより、透過率が80%の時のメタノール濃度と透過率が10%の時のメタノール濃度の濃度差が小さくなり、即ち

トナーの帯電量分布が均一化し、トナーに均一かつ高い帯電性を素早く付与することができる。

【 0 0 4 1 】

またこの時に、高い帯電性を有するトナーは流動性が悪くなり、現像スリーブ上でトナーが局所的に微粉が凝集し易くなり、結果的にスリーブのコート状態が不均一になり画像濃度の一様性や画質を低下させてしまうことがあるが、本発明においては、外添剤の種類や極性によってトナーの帯電特性や流動性を適度にコントロールすることが可能であるため、トナー表面での帯電の均一化を促進し、この現象を防ぐことができる。

【 0 0 4 2 】

透過率が 8 0 % の時のメタノール濃度が 4 5 体積 % よりも低い、もしくは透過率が 1 0 % の時のメタノール濃度が 4 5 体積 % よりも低いと、トナーの帯電量分布がブロードになり、現像性に劣り、飛び散りや微小部のドット再現性が悪化する傾向にある。透過率が 8 0 % の時のメタノール濃度が 6 5 体積 % を超える、もしくは透過率が 1 0 % の時のメタノール濃度が 6 5 体積 % を超えると、トナーの帯電が過剰になる、もしくはトナーの帯電量分布がブロードになり、不均一に帯電したトナー粒子が存在することとなり、画像濃度の一様性やドット再現性等画質が悪化する傾向にある。

【 0 0 4 3 】

また、前述した組み合わせの外添剤を採用することは、近年要求される高速化、高耐久化を達成した場合においても、前述した本発明の効果を十分に発揮する上で有効である。

【 0 0 4 4 】

具体的に説明すると、微粒子凝集体と金属酸化物が、静電潜像担持体表面に付着する紙粉、トナー等を削り取る。このうち比表面積の大きい微粒子凝集体は、静電潜像担持体上を微細に削り、静電潜像担持体表面とクリーニング部材及び帯電部材との摩擦抵抗を減少させるのにも効果的である。

【 0 0 4 5 】

一方、金属酸化物は、微粒子凝集体でも除去できないような、強く固着したり

広範囲にわたって固着した付着物を除去するのに効果的である。さらに樹脂微粒子は、金属酸化物が偏って存在する部分がある時に、樹脂微粒子を含有させることによって、その部分だけ周囲と比較して極端に削れるのを緩和する。また樹脂微粒子は、カートリッジ内の攪拌などでトナーから遊離した余分な微粒子凝集体を、電氣的な力で吸着しクリーニングしやすくする。

#### 【0046】

また、画像形成プロセスの転写工程において静電潜像担持体上のトナーを転写材上に移す際、トナーと逆極性に帯電した前記金属酸化物及び樹脂微粒子が、転写材上のトナーから静電潜像担持体表面又はこの表面上にあるトナーに移動する。もしくは、外添の際のばらつきにより、より多量の前記金属酸化物及び樹脂微粒子が付着したトナーが転写の際、静電潜像担持体表面に残る。いずれの場合においても、転写工程後の静電潜像担持体上に大きな割合で金属酸化物が残存し、静電潜像担持体表面の付着物の除去に対して効果的に作用する。

#### 【0047】

さらに疎水性シリカは、均一に疎水化処理がなされているために、静電潜像担持体表面との離型性が格段に向上し、削り取った不純物に付着して前記不純物が再び静電潜像担持体表面に付着するのを防ぐ。このようにしてドラム融着及び画像流れが従来のトナーに比べ大幅に改善される。

#### 【0048】

また本発明では、前述した四種の外添剤全てを添加すると、個々のトナー粒子表面上で四種の外添剤が電氣的なバランスによって均一に存在するため、帯電量を長期にわたり安定させ、高速での現像システムにおいても尾引き等の問題の発生を防止する上でより好ましい。

#### 【0049】

本発明に用いられる外添剤の種類とその組み合わせとの効果を以下にまとめる。

・疎水性シリカは流動性を向上させ、いかなる環境でも吸湿することなく安定的な現像性能を示す。さらにドラム上に付着した不純物を削り取り、この不純物が再びドラム表面に付着するのを防ぐ。



・疎水性シリカに同極性の微粒子凝集体を加えることで、トナー表面での疎水性シリカ同士の凝集を抑える効果がある。さらにはドラム上の微細な不純物を削り取る効果も有する。

・上記負極性粒子に正極性に帯電した金属酸化物を加えることで、帯電性が安定し、さらにはドラム上の強く固着したような不純物を削り取り、高温高湿環境においても画像流れやドラム融着等のない安定した画像を提供する。

・さらにこれらに正極性に帯電した樹脂微粒子を加えることで、帯電性がさらに安定し、高速での現像システムにおいても尾引き等のない高画質な画像を提供できる。

#### 【0 0 5 0】

本稿で記載の流動性指数及び噴流性指数の測定については、特公昭 5 1 - 1 4 2 7 8 号公報に詳しく記載されており、特に限定されないが、本発明では以下の方法で測定する。

#### 【0 0 5 1】

すなわちパウダテスト P - 1 0 0 (ホソカワミクロン社製) を使用し、安息角、崩潰角、差角、圧縮度、凝集度、スパチュラ角、分散度の各パラメーターを測定する。それぞれについて求められた値を C a r r の流動性指数表、噴流性指数表に当てはめ、各 2 5 以下のそれぞれの指数に換算し、各パラメーターから求められた指数の合計を流動性指数・噴流性指数として算出する。

#### 【0 0 5 2】

以下に各パラメーターの測定方法の一例を示す。

##### (1) 安息角

トナー 1 5 0 g を目開き 7 1 0  $\mu$  m のメッシュに通し、直径 8 c m の円形テーブルの上にトナーを堆積させる。このとき、テーブルの端部からトナーがあふれる程度に堆積させる。このときのテーブル上に堆積したトナーの稜線と円形テーブル面との間に形成された角度をレーザー光で測定する。これを安息角とする。

#### 【0 0 5 3】

##### (2) 圧縮度

疎充填かさ密度 (緩み見かけ比重、「A」とする) と、タッピングかさ密度 (

固め見かけ比重、「P」とする）から下記式により圧縮度を求めることができる。

【0 0 5 4】

【数 1】

$$\text{圧縮度 (\%)} = 100 (P - A) / P$$

【0 0 5 5】

緩み見かけ比重は、例えば直径 5 c m、高さ 5. 2 c m、容量 1 0 0 m l のカップにトナー 1 5 0 g を静かに流し込み、測定用カップにトナーが山盛りに充填されたところで、トナー表面をすりきり、カップに充填されているトナーの量とカップの容量からカップに充填されているトナーの比重を算出することによって求められる。

【0 0 5 6】

固め見かけ比重は、例えば緩み見かけ比重で使用した測定用カップに、付属のキャップを継ぎ足し、トナーをカップに充填し、カップを 1 8 0 回タップさせ、タッピングが終了した時点でキャップを外し、カップに山盛りになっている余分なトナーをすりきり、カップに充填されているトナーの量とカップの容量からカップに充填されているトナーの比重を算出することによって求められる。

両見かけ比重値を上記式に挿入し、圧縮度を求める。

【0 0 5 7】

(3) スパチュラ角

1 0 c m × 1 5 c m のバットの底に 3 c m × 8 c m のスパチュラが接するように置き、スパチュラの上にトナーを堆積させる。このとき、トナーがスパチュラの上に盛り上がるように堆積させる。その後、バットだけを静かに下ろし、スパチュラ上に残ったトナー側面の傾斜角をレーザー光により測定する。その後、スパチュラに取り付けたショッカーで一回衝撃を加えた後、再度スパチュラ角を測定する。この測定値と衝撃を与える前の測定値との平均をスパチュラ角とする。

【0 0 5 8】

(4) 凝集度

振動台の上に、上から目開き 2 5 0 μ m、1 5 0 μ m、7 5 μ m の順でふるい

をセットする。振動振幅を 1 mm、振動時間を 20 秒とし、トナー 5 g を静かにのせて振動させる。振動停止後、それぞれのふるいに残った重量を測定する。それぞれのふるいに残ったトナーの重量を下記式に当てはめ、各式より a、b、及び c の各値を求める。a、b、及び c の総和を凝集度 (%) とする。

【0059】

【数2】

$$a = (\text{上段のふるいに残ったトナー量}) \div 5 \text{ (g)} \times 100$$

$$b = (\text{中段のふるいに残ったトナー量}) \div 5 \text{ (g)} \times 100 \times 0.6$$

$$c = (\text{下段のふるいに残ったトナー量}) \div 5 \text{ (g)} \times 100 \times 0.2$$

【0060】

(5) 崩潰角

安息角測定後、測定用円形テーブルを乗せているバットにショッカーで3回衝撃を加える。その後、テーブルに残ったトナーの角度をレーザー光を用いて測定する。これを崩潰角とする。

【0061】

(6) 差角

安息角と崩潰角の差を求める。これを差角とする。

【0062】

(7) 分散度

トナー 10 g を約 60 センチの高さから直径 10 cm のウォッチグラス上に一塊として落とす。そして、ウォッチグラス上に残ったトナーを測り、下記式により分散度を求める。

【0063】

【数3】

$$\text{分散度 (\%)} = [10 - (\text{皿上に残ったトナー量})] \times 10$$

【0064】

パラメーターから求められたそれぞれの値を Carr の流動性指数、噴流性指数の表 (Chemical Engineering, Jan. 18, 1965) により 25 以下の指数に換算する。(1)、(2)、(3)、及び(4)の各パラメータに

おける前記 25 以下の指数の総和 ((1)+(2)+(3)+(4)) が C a r r の流動性指数となる。また、この C a r r の流動性指数、(5)、(6)、及び(7)で求められた数値を、前述の C a r r の表により 25 以下の指数に換算し、これらの指数の総和が C a r r の噴流性指数となる。

#### 【0065】

また、本発明のトナーの濡れ性、即ち疎水特性は、メタノール滴下透過率曲線を用いて測定する。具体的には、その測定装置として、例えば、(株)レスカ社製の粉体濡れ性試験機 W E T - 1 0 0 P を用い、下記の条件及び手順で測定したメタノール滴下透過率曲線を利用する。

#### 【0066】

まず、メタノール 40 体積%と、水 60 体積%とからなる含水メタノール液 70 m l を容器中に入れ、その測定用サンプル中の気泡等を除去するために超音波分散器で 5 分間分散を行う。この中に検体であるトナーを 0.5 g 精秤して添加し、トナーの疎水特性を測定するためのサンプル液を調製する。

#### 【0067】

次に、この測定用サンプル液を  $6.67\text{ s}^{-1}$  の速度で攪拌しながら、メタノールを  $1.3\text{ ml/min}$  の滴下速度で連続的に添加し、波長  $780\text{ nm}$  の光で透過率を測定することで、図 1 に示したようなメタノール滴下透過率曲線を作成する。尚、この測定において、容器としては、底面の直径が  $5\text{ cm}$  の円筒形で厚さ  $1.75\text{ mm}$  のガラス製のビーカーを用い、マグネティックスターラーとしては、長さ  $25\text{ mm}$ 、最大径  $8\text{ mm}$  の紡錘形でありフッ素樹脂でコーティングを施されたものを用いた。

#### 【0068】

この際に、メタノールを滴定溶媒としたのは、トナー粒子に含有される染料、顔料、荷電制御剤等の溶出の影響が少なく、トナーの表面状態がより正確に観察できるためである。なお、トナーがメタノール濃度 40 体積%未満で濡れる場合は、サンプル液中にトナーを添加し、攪拌しただけで波長  $780\text{ nm}$  の光での透過率が急激に低下し 0% に近づいてしまう。

#### 【0069】

本発明では、前述した噴流性指数、流動性指数、及び濡れ性の各特性を実現する手段として、疎水性シリカを含む二種以上の外添剤を添加する。以下、本発明に用いられる各外添剤について説明する。

#### 【0070】

本発明に用いられる疎水性シリカは、疎水化処理剤によって表面処理されたシリカ粒子である。シリカ粒子には、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された、いわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能である。中でも、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

#### 【0071】

乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。本発明において、前記シリカ粒子はそれらも包含する。

#### 【0072】

前記シリカ粒子の粒径は平均の一次粒径として、 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは、 $0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲内である。

#### 【0073】

前記シリカ粒子の表面処理には、従来公知の疎水化処理剤及び方法が用いられる。好ましい疎水化処理剤としては、シリコンオイル、シリコンワニス、及びシランカップリング剤が挙げられる。これらの疎水化処理剤の使用量は、処理剤の種類によっても異なるが、総量で $5 \sim 60$ 質量%であることが好ましい。

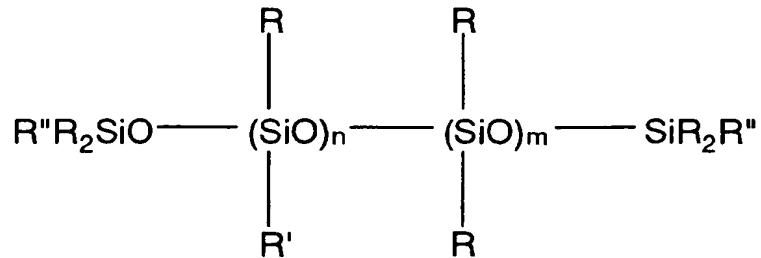
#### 【0074】

前記シリコンオイルとしては、下記一般式で表されるものが例示でき、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられる。なお前記シリコンオイルは下記一般式のもの

に限定されるわけではない。

【0075】

【化1】



(式中、Rは炭素数1乃至3のアルキル基を示し、R'はアルキル基、ハロゲン変性アルキル基、フェニル基又は変性フェニルの如きシリコンオイル変性基を示し、R''は炭素数1乃至3のアルキル基又はアルコキシ基を示し、m及びnは整数を示す。)

【0076】

上記シリコンオイルは、温度25℃における粘度が50乃至1000センチストークスのものが好ましい。50センチストークス未満では熱が加わることでより一部揮発し、帯電特性が劣化しやすい。1000センチストークスを超える場合には、処理作業上の取り扱いが困難となることがある。

【0077】

シリコンオイルを用いる前記シリカ粒子の表面処理の方法としては、公知技術を用いることができる。例えば、前記シリカ粒子とシリコンオイルとを混合機で混合する方法や、前記シリカ粒子中にシリコンオイルを噴霧器で噴霧する方法や、溶剤中にシリコンオイルを溶解させた後、前記シリカ粒子を混合する方法等が挙げられるが、処理方法としてはこれに限定されるものではない。

【0078】

前記シリコンワニスには、公知の物質を使用することができ、例えば、信越シリコン社製、KR-251、KP-112等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、シリコンワニスを用いる前記シリカ粒子の表面処理方法としては、特に限定されず、前述したシリコンオイル処理と同じ公知技術を利用することができる。

【0079】

前記シランカップリング剤としては、公知の各種シランカップリング剤を用いることができ、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\alpha$ -クロルエチルトリクロルシラン、 $\beta$ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラメン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2～12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々1個あたりのケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

#### 【0080】

前記シランカップリング剤を用いる前記シリカ粒子の表面処理の方法としては、公知技術を用いることができ、特に限定されないが、水系媒体中における加水分解によって前記シリカ粒子表面を疎水化処理する方法が好ましい方法として挙げられる。

#### 【0081】

さらに、前記シリカ粒子は、シランカップリング剤と、シリコーンオイル又はシリコーンワニスとの両者を組み合わせて処理することが好ましい。その中で好ましい処理形態としては、まず、シランカップリング剤で処理した後、シリコーンオイル又はシリコーンワニスで処理することが挙げられる。その中でも特に、ヘキサメチルジシラザンで処理した後、シリコーンオイルで処理する形態が好ましい。

#### 【0082】

前記疎水性シリカには、シリカ粒子表面を処理しているオルガノシロキサン単位を有するケイ素化合物の一部が静電荷像保持体上に転移し、遊離ポリオレフィ

ンの如き粉体のクリーニングをさらに容易にする効果がある。

#### 【0083】

前記疎水性シリカの比表面積は、 $70 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ （より好ましくは  $70 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であることが好ましい。疎水性シリカの比表面積が  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  よりも小さいと十分な帯電特性を得られず、スリーブコートムラやかぶりやすくなる。 $300 \text{ m}^2/\text{g}$  よりも大きいと遊離シリカ量が増え、帯電性の低下につながることもある。

#### 【0084】

前記疎水性シリカの添加量は、トナー全量に対し  $0.5 \sim 3.0$  質量%であることが好ましい。疎水性シリカの添加量が  $0.5$  質量%未満だとトナーの流動性が低下し、環境の影響を受けやすくなる。 $3.0$  質量%よりも多くなると遊離シリカが増え、帯電不良を起こしやすくなる。

#### 【0085】

本発明に用いられる微粒子凝集体は、微粒子とシリコンオイル又はシリコンワニスとから成り、シリコンオイル又はシリコンワニスの存在量が微粒子凝集体全体に対して総量で  $20 \sim 90$  質量%と多量に含む。

#### 【0086】

前記微粒子としては、無機化合物の微粒子及び有機化合物の微粒子のいずれか一方又は両方が使用される。前記有機化合物としては、例えばスチレン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、シリコンゴム、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂等の樹脂粒子脂肪族系化合物等が挙げられる。

#### 【0087】

また前記無機化合物としては、例えば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 等の酸化物；ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ゲルマン酸塩、ホウケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノホウ酸塩、アルミノホウケイ酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、テルル酸塩等の金属酸化物塩；及びこれらの複合化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素、アモルファスカーボン；等が挙げられる。これらは単独あるいは複数種を混合して用いる。前記無



機化合物としては、乾式法及び湿式法で製造した無機化合物微粉体が使用できる。

#### 【0088】

前記微粒子凝集体に含まれるシリコンオイル及びシリコンワニスには、上述したような一般的なものが使用できる。

#### 【0089】

前記微粒子凝集体は、シリコンオイル又はシリコンワニスという離型性の良好な物質を20質量%～90質量%と比較的多量に含んでおり、それがトナーと静電潜像担持体表面との離型性の向上に働く。シリコンオイル又はシリコンワニスの量が20質量%未満の場合、環境安定性に欠けやすく、一方90質量%を超える場合は、シリコンオイル又はシリコンワニスを微粒子に保持しにくくなり、過剰のシリコンオイル又はシリコンワニスでトナー粒子を凝集させ、画質の劣化を起し易くなる。微粒子凝集体におけるシリコンオイル又はシリコンワニスの量は、好ましくは27～85質量%であり、さらに好ましくは40～80質量%である。

#### 【0090】

前記シリコンオイル又はシリコンワニスのうち、シリコンオイルは、シリコンワニスよりも静電潜像担持体表面に塗布され易いので好ましい。またシリコンオイルにはアルコキシ基は含まれないことが、中抜けの効果の点において好ましい。

#### 【0091】

また、そのシリコンオイル又はシリコンワニスは、微粒子とともに粒子状に成形され安定に粒子として保持されており、トナーの保存中にシリコンオイル又はシリコンワニスによってトナーが凝集することがなく、ガサツキ、トビチリ等のない良好な画質の画像を得る上で大きく寄与している。

#### 【0092】

また前記微粒子凝集体は、前記疎水性シリカで使用される疎水化処理剤と同様の化合物を多量に含むことから、帯電特性が前記疎水性シリカと同極性になり、前述したように前記疎水性シリカと電気的に反発しあい、トナー粒子表面におけ

る疎水性シリカの均一分散に寄与している。

#### 【0093】

微粒子凝集体の比表面積は、 $0.01 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ （より好ましくは $0.05 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であることが好ましい。微粒子凝集体の比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、画質が劣化する傾向にあり、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合はシリコンオイル又はシリコンワニス粒子として保持しにくく、トナーの凝集を引き起こし、画質の劣化が起こりやすい。

#### 【0094】

前記微粒子凝集体の添加量は、トナー全量に対し $0.3 \sim 3.0$ 質量%であることが好ましい。微粒子凝集体の添加量が $0.3$ 質量%未満だと前記疎水性シリカの分散が悪くなり、 $3.0$ 質量%よりも多くなるとチャージアップを生じやすい。

#### 【0095】

本発明に用いられる樹脂微粒子は、トナーとは逆極性に帯電する樹脂で構成される微粒子である。前記樹脂微粒子は、トナーとは逆極性に帯電する樹脂であれば特に限定されないが、本発明のトナーは、結着樹脂にポリエステル樹脂が用いられることから、通常は負帯電性であり、このような帯電特性から、樹脂微粒子の樹脂には、通常、メラミン系樹脂が用いられる。このようなメラミン系樹脂としては、例えばメラミンとホルムアルデヒドの縮合により生成されたものを、脂肪族アルコールでエーテル化したもの、あるいはこのメラミン樹脂をパラトルエンスルホンアミド等で変性したもの等が好ましくは挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0096】

前記樹脂微粒子の比表面積は、 $5.0 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ （より好ましくは $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であることが好ましい。樹脂微粒子の比表面積が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さい場合、遊離した微粒子凝集体を吸着する量が減少し好ましくない。 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合には、金属酸化物による静電潜像担持体の削れを十分に緩和することが困難となる。

#### 【0097】

前記樹脂微粒子の添加量は、トナー全量に対し 0.005～0.5 質量%であることが好ましい。樹脂微粒子の添加量が 0.005 質量%未満だと金属酸化物の研磨力をバランス良く緩和できなくなり、0.5 質量%よりも多い場合にはクリーニング不良が生じ帯電ローラ汚れが顕著となることがある。

#### 【0098】

本発明に用いられる金属酸化物には、各種の金属酸化物を用いることができる。前記金属酸化物は、トナーとは逆極性に帯電するものが好ましい。前記金属酸化物としては、例えばマグネシウム、亜鉛、アルミニウム、コバルト、ジルコニウム、マンガン、セリウム、ストロンチウム等の酸化物、及びチタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複合金属酸化物が挙げられる。中でも静電潜像担持体への研磨性及びトナーの帯電性から、チタン酸ストロンチウム及び酸化セリウムが最も好ましい。

#### 【0099】

金属酸化物の比表面積は、 $0.5 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ （より好ましくは  $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であることが好ましい。前記金属酸化物の比表面積が  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  よりも小さいと静電潜像担持体表面や現像剤担持体（スリーブ）の削れが顕著となり好ましくない。 $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$  よりも大きいと静電潜像担持体表面の付着物を除去できなかったり、クリーニング部材をすり抜けて画像欠陥につながる場合がある。

#### 【0100】

前記金属酸化物の添加量は、トナー全量に対し 0.05～5.0 質量%（より好ましくは 0.05～2.0 質量%）であることが好ましい。金属酸化物の添加量が 0.05 質量%未満であると静電潜像担持体への研磨力が不十分となる傾向にあり、5.0 質量%よりも多いと静電潜像担持体が必要以上にしかも不均一に削れ、さらにトナー流動性を低下させてしまうことがある。

#### 【0101】

本発明において、前述した疎水性シリカ、微粒子凝集体、樹脂微粒子、及び金属酸化物の比表面積は、例えば、サンプルの前処理として 50℃で 10 時間の脱気を行い、湯浅アイオニクス（株）製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソー

ブ1を使用し、吸着ガスに窒素を用い、BET多点法により求められる。

#### 【0102】

また、トナー、疎水性シリカ、微粒子凝集体、樹脂微粒子、及び金属酸化物の帯電性は、例えば鉄粉キャリアと混合したときの二成分混合物のトリボの極性で判断できる。

#### 【0103】

又、本発明のトナーは、結着樹脂の主成分としてポリエステル樹脂を含有する。ポリエステル樹脂は、一般的にその末端に極性をもつカルボキシル基を有するが、本発明においてはこのカルボキシル基が外添剤中のS<sub>i</sub>、S<sub>r</sub>から選ばれる少なくとも一つの元素と相互作用し、トナー表面における外添剤の分散状態を向上させる。即ち、本発明において結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いることで、相乗的に外添剤の分散性の優れたトナーを得ることができ、帯電量の分布が均一となり高速現像システムにおいても現像性の優れたトナーを得ることができるのである。

#### 【0104】

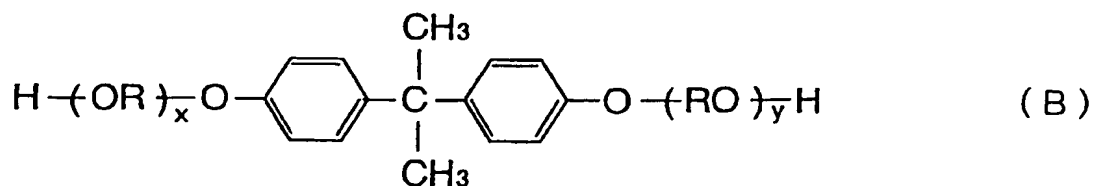
以下に本発明で用いられるポリエステル樹脂を具体的に示す。ポリエステル樹脂は、そのモノマー成分において、全成分中の45～55mol%がアルコール成分であり、55～45mol%が酸成分であることが好ましい。

#### 【0105】

アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記(B)式で表されるビスフェノール誘導体；下記(C)式で示されるジオール類；及びグリセリン、ソルビット、ソルビタン等の多価アルコール類等が挙げられる。

#### 【0106】

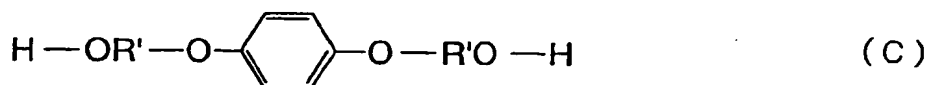
## 【化2】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。)

## 【0107】

## 【化3】



(式中、R' は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 、又は  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-$  を示す。)

## 【0108】

また、酸成分としては、カルボン酸が好ましくは例示することができ、二価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられ、また、三価以上のカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられる。

## 【0109】

特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては、前記(B)式で示されるビスフェノール誘導体であり、特に好ましいポリエステル樹脂の酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、コハク酸、n-ドデセニルコハク酸又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸類；トリメリット酸又はその無水物のトリカルボン酸類が挙げられる。これらの酸成分及びアルコール成分から得られたポリエステル樹脂を

結着樹脂として使用した熱ローラ定着用トナーとして定着性が良好で、耐オフセット性に優れているからである。

#### 【0 1 1 0】

ポリエステル樹脂の酸価は  $10 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  であり、好ましくは  $10 \sim 45 \text{ mg KOH/g}$  以下、より好ましくは  $10 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$  であることが良い。ポリエステル樹脂の酸価が  $50 \text{ mg KOH/g}$  より大きい場合、トナーの帯電特性において環境依存性が大きくなり、トナーの流動性、静電付着性、トナー表面抵抗（吸着水の影響）が変動し、画質の低下を生じる場合がある。ポリエステル樹脂の酸価が  $10 \text{ mg KOH/g}$  よりも小さい場合、トナー表面に存在する  $\text{Si}$ 、 $\text{Sr}$  から選ばれる少なくとも一つの元素との相互作用が弱まるため、トナー中での原材料の分散性が悪化し、トナーの帯電量の分布が広がるため、不均一に帯電したトナー粒子が存在することとなり、画像濃度の一様性やドット再現性等画質が悪化することがある。

#### 【0 1 1 1】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、好ましくは  $50 \sim 75^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $55 \sim 65^\circ\text{C}$  であり、さらに数平均分子量 ( $M_n$ ) は好ましくは  $1,500 \sim 50,000$ 、より好ましくは  $2,000 \sim 20,000$  であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は好ましくは  $6,000 \sim 100,000$ 、より好ましくは  $10,000 \sim 90,000$  であることが良い。ポリエステル樹脂のガラス転移温度が上記範囲よりも小さいとトナーの保存安定性が不十分となることがあり、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が上記範囲よりも大きいとトナーの定着性が不十分となることがある。

#### 【0 1 1 2】

又、本発明のトナーには、前述したポリエステル樹脂の他に、従来より結着樹脂として知られている種々の樹脂化合物を混合して使用することができ、例えば、ビニル系樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロインデン樹脂、石油系樹脂等

が挙げられる。

#### 【0113】

本発明のトナーは、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時のDSC曲線に少なくとも一つの吸熱ピークを有し、前記吸熱ピークが60～120℃、好ましくは65～120℃、より好ましくは70～115℃に存在することが好ましい。

#### 【0114】

本発明のトナーの吸熱ピークについては、適当なワックスを選択してトナーに含有させることによって所望の吸熱ピークを得ることができる。このような吸熱ピークをトナーに付与することができるワックスは、その溶融特性から、トナー表面において高い疎水性をトナーに付与しやすく、本発明の特徴とする濡れ性をトナーに効果的に付与することができる。

#### 【0115】

本発明においては、トナーのDSC曲線は、示差走査熱量計（DSC測定装置）、例えばDSC-7（パーキンエルマー社製）やDSC2920（TAインスツルメンツジャパン社製）を用い、ASTM D3418-82に準じて測定を行う。DSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、昇温速度10℃/minで昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。ポリエステル樹脂等の結着樹脂のガラス転移点に伴うピークは、例えば結着樹脂のみの吸熱ピークを別個に測定する等の方法により区別する。

#### 【0116】

本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；又は、それらのブロック共重合物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス

、カスターワックスの如き脂肪族エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪族エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。

#### 【0117】

さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、或いはさらに長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カウナビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、或いはさらに長鎖のアルキル基を有するアルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪族アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪族ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

#### 【0118】

また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

#### 【0119】



本発明に用いられる着色剤には、磁性あるいは非磁性、又は一成分あるいは二成分等のトナーの種類やその色に応じて、公知の各種着色剤が用いられる。本発明に用いられる着色剤としては、例えば磁性酸化鉄及び金属が挙げられ、磁性酸化鉄としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、金属としては、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。本発明で用いられる着色剤としては、磁性酸化鉄表面あるいは内部に非鉄元素を含有するものが好ましい。

#### 【0120】

本発明に用いられる磁性酸化鉄は、鉄元素基準で異種元素を0.05～10質量%含有することが好ましい。とくに好ましくは0.1～5質量%である。

#### 【0121】

異種元素としては、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウから選択される元素であることが好ましい。特にケイ素元素を含有していることが帯電性としても良好である。また、以下のリチウム、ベリリウム、ボロン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、カドミウム、インジウム、銀、パラジウム、金、水銀、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム等の金属が挙げられる。

#### 【0122】

また、トナー中における着色剤の含有量としては、着色剤の種類によって異なるが、樹脂成分100質量部に対して20～200質量部であることが好ましく、特に好ましくは樹脂成分100質量部に対して40～150質量部がさらに良い。

#### 【0123】

また、場合により、本発明のトナーに用いる磁性酸化鉄は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、チタネート、アミノシラン等の表面処理剤で処理

しても良い。

#### 【0124】

本発明のトナーに使用し得るその他の着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。顔料としては、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ロードミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等が挙げられる。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量を用いられ、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部の添加量が良い。

#### 【0125】

染料としては、例えばアゾ系染料、アントラキノン染料、キサンテン系染料、メチン系染料等が挙げられる。染料は結着樹脂100質量部に対し、0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部の添加量が良い。

#### 【0126】

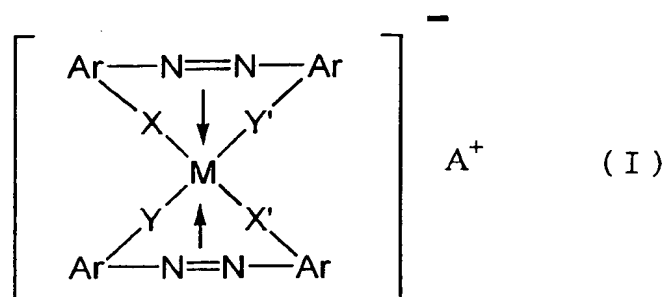
又、本発明においては、荷電制御剤を添加して使用することが好ましい。負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号公報、特公昭42-27596号公報、特公昭44-6397号公報、特公昭45-26478号公報等に記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-133838号公報に記載されているニトロフミン酸及びその塩、或いはC. I. 14645等の染顔料、特公昭55-42752号公報、特公昭58-41508号公報、特公昭58-7384号公報、特公昭59-7385号公報等に記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZn、Al、Co、Cr、Fe、Zr等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等を挙げることができる。

#### 【0127】

前記荷電制御剤としては、特に分散性に優れ、画像濃度の安定性やカブリの低減に効果のある、一般式(I)で表されるアゾ系金属錯体や、一般式(II)で表される塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

#### 【0128】

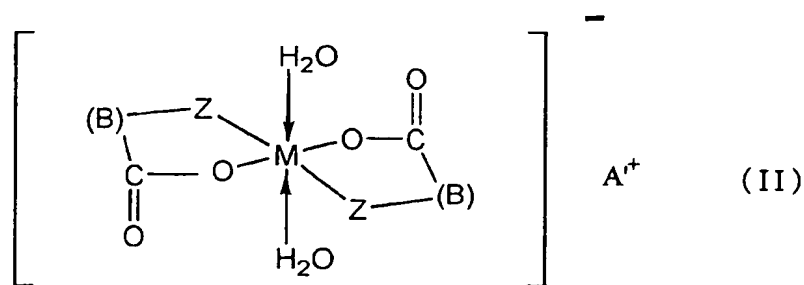
【化 4】



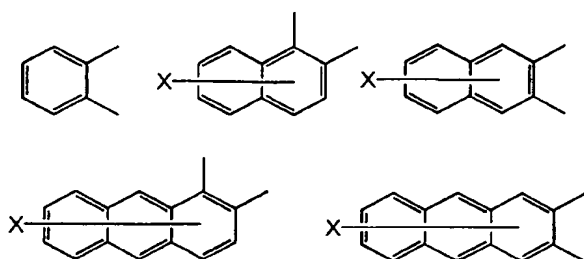
(式中、Mは配位中心金属を表し、Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Ti又はAlを示す。Arは、フェニル基、ナフチル基の如きアリール基であり、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基がある。X、X'、Y、Y'は—O—、—CO—、—NH—、—NR—(Rは炭素数1～4のアルキル基)である。A<sup>+</sup>は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオンを示す。)

【0129】

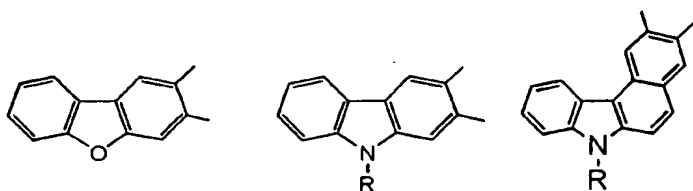
## 【化5】



(式中、Mは配位中心金属を表し、Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Ti、Zr、Zn、Si、B又はAlを示す。(B)は



(アルキル基を置換基として有していてもよく、Xは水素原子、ハロゲン原子、又はニトロ基を示す。) 及び



(Rは水素原子、C1～C18のアルキル又はC2～C18のアルケニル基)を表す。A<sup>+</sup>は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、又は脂肪族アンモニウムイオンを示す。

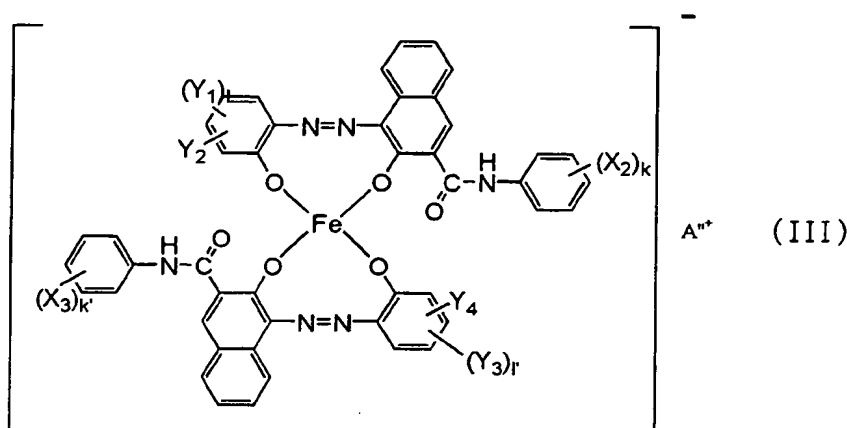
Zは-O-又は  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$  である。)

## 【0130】

そのうち、前記荷電制御剤としては、上記式(I)で表されるアゾ系金属錯体がより好ましく、とりわけ、中心金属がFeである下記式(III)あるいは(IV)で表されるアゾ系鉄錯体が最も好ましい。

## 【0131】

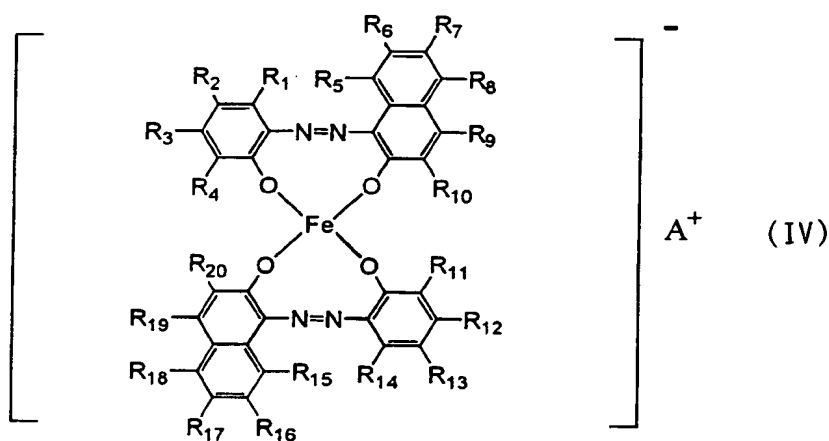
## 【化6】



(式中、X<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、k及びk'は1～3の整数を示し、Y<sub>1</sub>及びY<sub>3</sub>は水素原子、C1～C18のアルキル、C2～C18のアルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C1～C18のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイル、アミノ基又はハロゲン原子を示し、l及びl'は1～3の整数を示し、Y<sub>2</sub>及びY<sub>4</sub>は水素原子又はニトロ基を示し、A<sup>+</sup>はアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、水素イオン又はそれらの混合イオンを示し、好ましくはアンモニウムイオン75～98モル%を有する。上記のX<sub>2</sub>とX<sub>3</sub>、kとk'、Y<sub>1</sub>とY<sub>3</sub>、lとl'、Y<sub>2</sub>とY<sub>4</sub>は同一でも異なっても良い。)

## 【0132】

## 【化7】



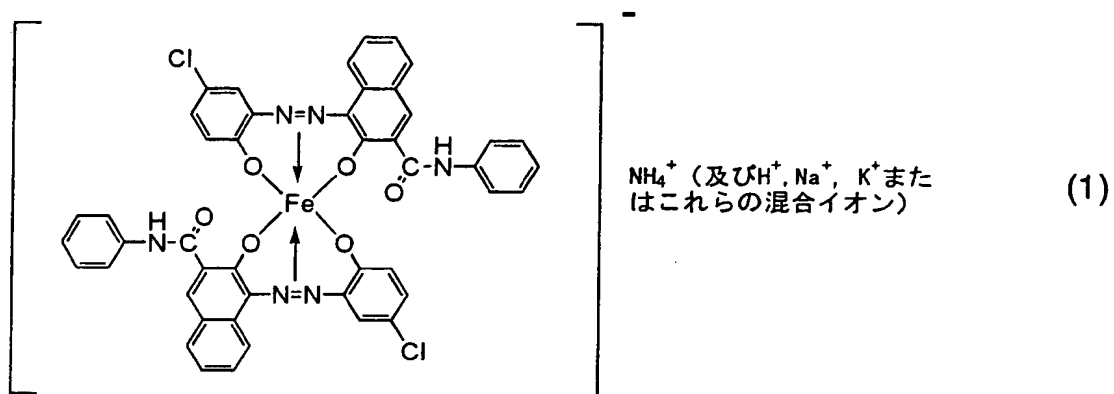
(式中 R<sub>1</sub>～R<sub>20</sub>は水素、ハロゲン、アルキル基を示し、A<sup>+</sup>はアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、水素イオン又はそれらの混合イオンを示す。)

## 【0133】

上記式 (III) で示されるアゾ系鉄錯体の具体例としては、以下の式に示されるアゾ系鉄錯体化合物が挙げられる。

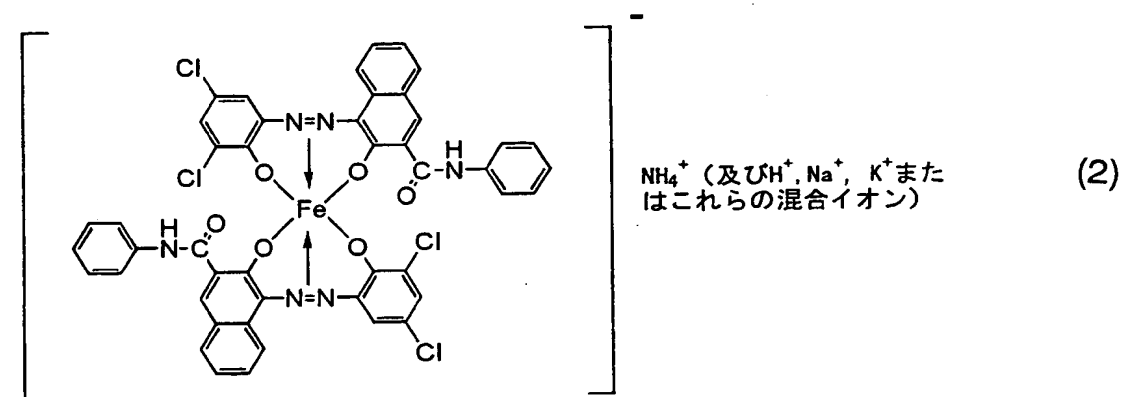
【0134】

【化8】



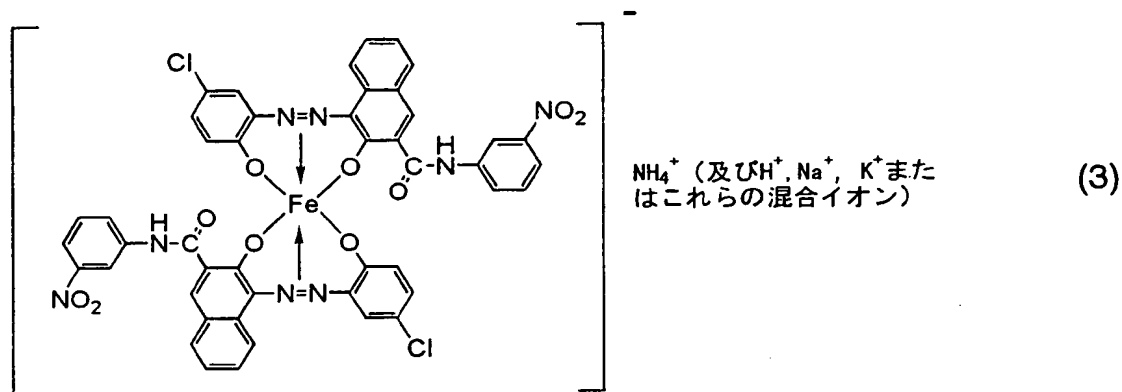
【0135】

【化9】



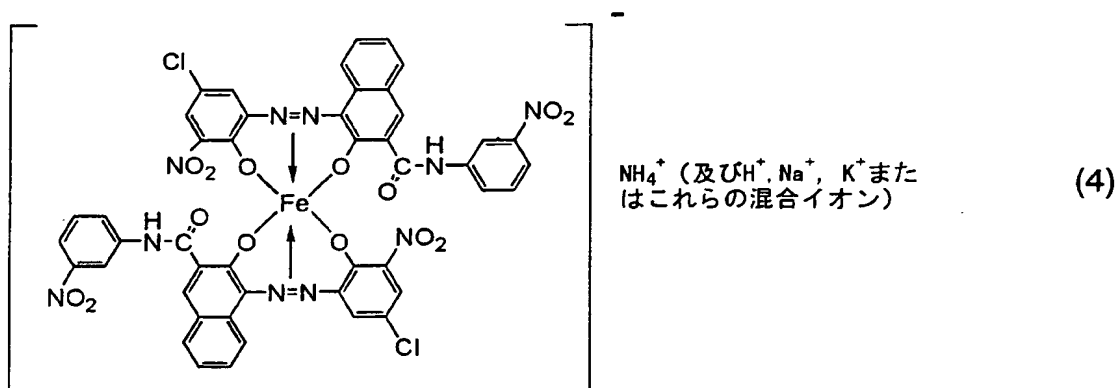
【0136】

【化10】



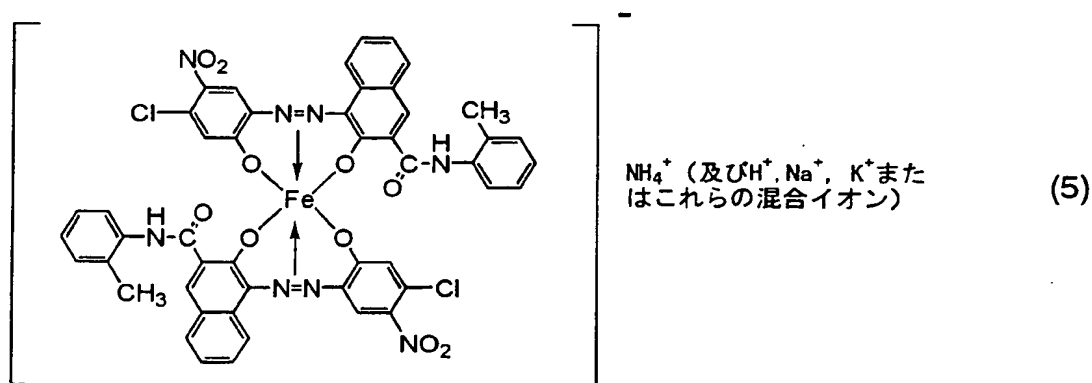
【0137】

【化11】



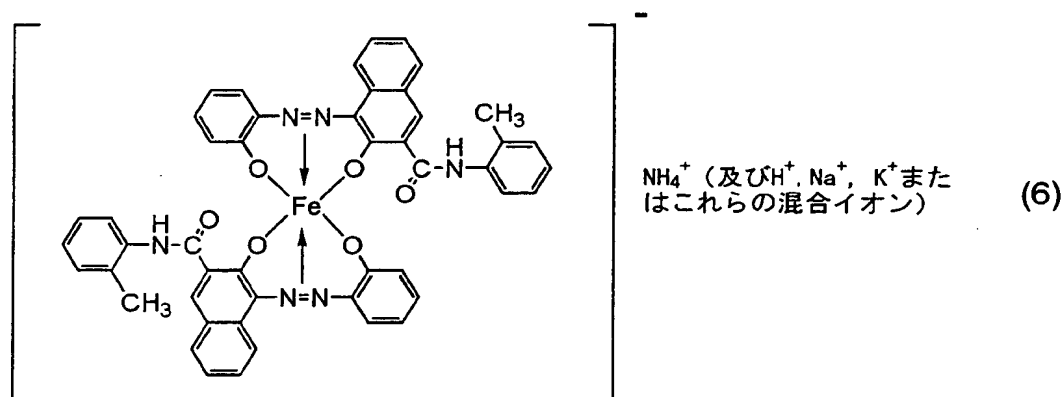
【0138】

【化12】



【0139】

【化13】

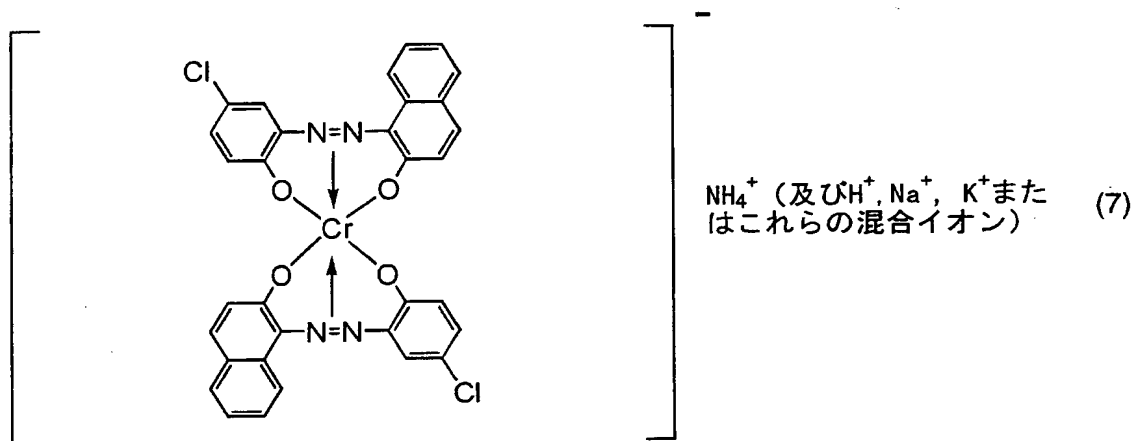


【0140】

又、上記式 (I)、(II)、(IV) で示される荷電制御剤の具体例としては、以下の式に示されるアゾ系金属錯体化合物が挙げられる。

【0141】

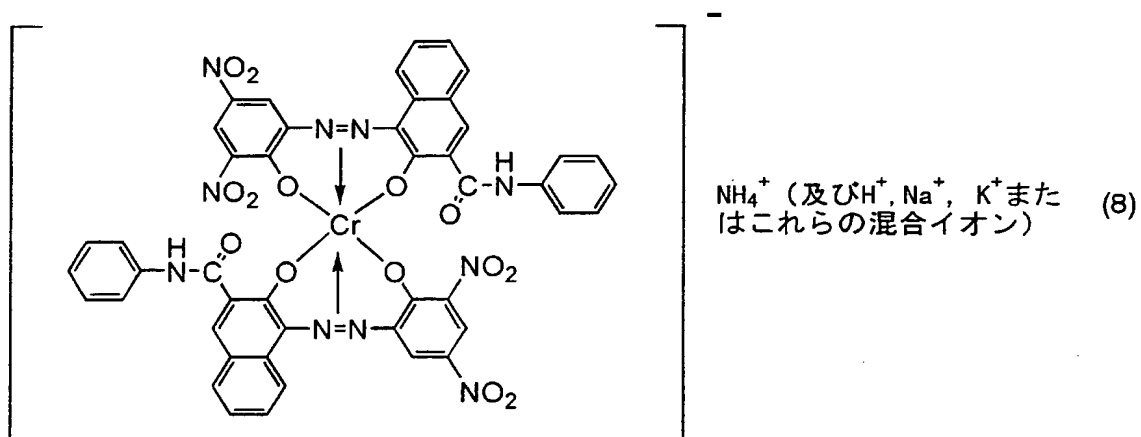
【化14】



【0142】

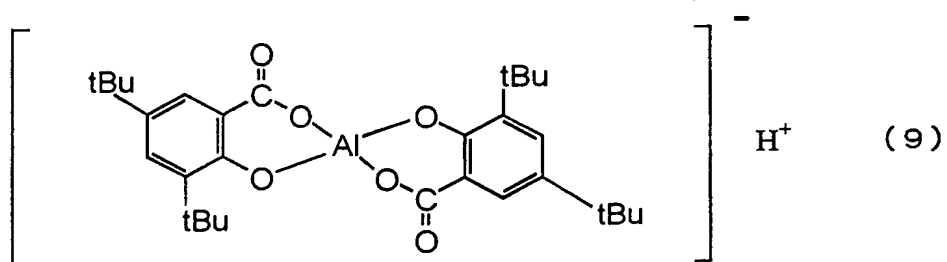


【化15】



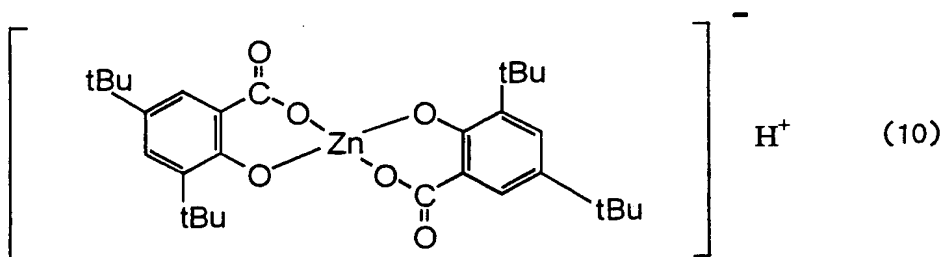
【0143】

【化16】



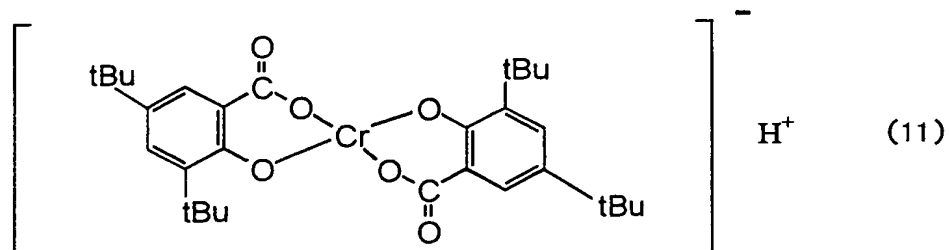
【0144】

【化17】



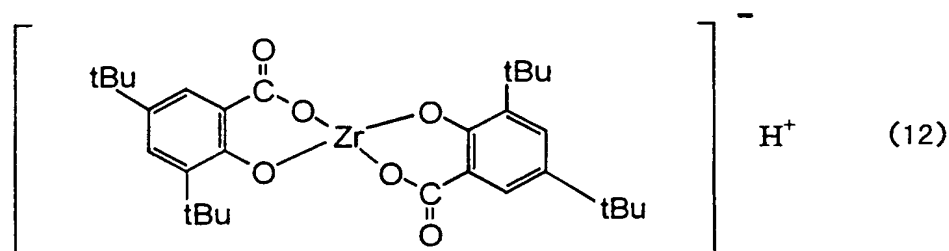
【0145】

【化18】



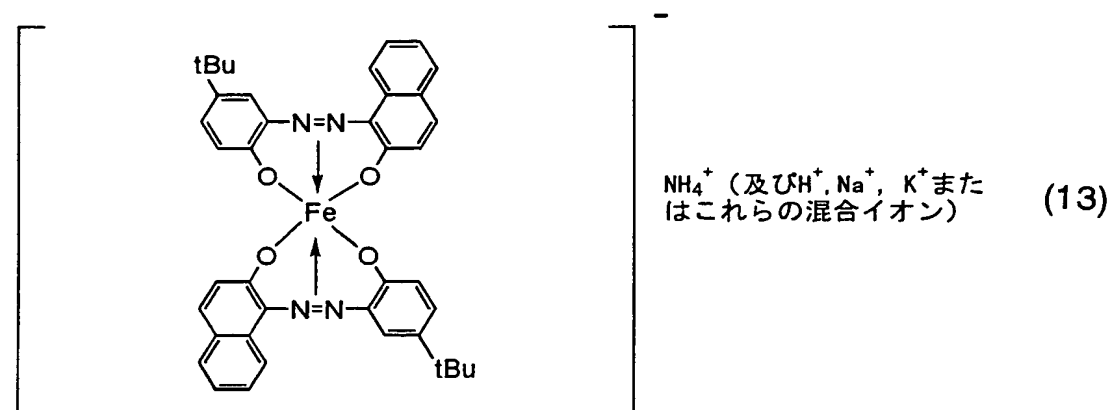
【0146】

【化19】



【0147】

【化20】



【0148】

これらの金属錯化合物は、単独でも或いは二種以上組み合わせて用いることが可能である。これらの帯電制御剤の使用量は、トナーの帯電量の点から結着樹脂100質量部あたり0.1～5.0質量部が好ましい。

【0149】

一方、トナーを正荷電性に制御する正荷電制御剤としては、様々な化合物が知

られており、例えばニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類等が挙げられ、これらを単独で或いは二種類以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0150】

本発明のトナーは、結着樹脂、離型剤、帯電制御剤及び磁性体等の着色剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合し、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練し、結着樹脂及びワックスを互いに相溶せしめた中に磁性体等の着色剤を分散せしめ、冷却固化後粉砕及び分級を行い、さらに前述した外添剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合することにより製造することができる。本発明のトナーを製造する方法については、上記の製造方法に限定されないが、上記の製造方法であると、少なくともトナーの濡れ性を適宜制御する上で好ましい。

#### 【0151】

本発明のトナーを製造する場合では、トナー製造に係る公知の各種機器を用いることができる。このようなトナーの製造用機器として、例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられる。

#### 【0152】

混練機としては、K R C ニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（B u s s 社製）；T E M 型押し出し機（東芝機械社製）；T E X 二軸混練機（日本製鋼所社製）；P C M 混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；M S 式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられる。

#### 【 0 1 5 3 】

粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；I D S 型ミル、P J M ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；S K ジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）が挙げられる。

#### 【 0 1 5 4 】

分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシファイアー、スぺディッククラッシファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシファイアー（日新エンジニアリング社製）；マイクロセパレータ、ターボフレックス（A T P）、T S P セパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、デイスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；Y M マイクロカット（安川商事社製）が挙げられる。

#### 【 0 1 5 5 】

粗粒等をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシープ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

#### 【 0 1 5 6 】

上記のようにして作製される本発明のトナーは、一成分現像剤として使用してもよいが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。本発明のト

ナーを二成分現像剤として使用する場合には、キャリアとしては、樹脂被覆層を有する樹脂被覆キャリアを好適に使用することができる。樹脂被覆キャリアは、芯材の表面に樹脂を被覆したものであって、芯材としては、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉等の磁性を有する粉体を挙げることができる。被覆する樹脂としては、例えば、フッ素樹脂、ビニル樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。本発明のトナーは、トナーの種類に応じた適当な画像形成装置、又は、画像形成プロセス中の複数の工程を実施可能な一体的な構成を有し画像形成装置に対し、着脱自在に構成されているプロセスカートリッジに好適に用いられる。

#### 【0157】

##### 【実施例】

以上、本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例にもとづいて具体的に本発明について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。実施例中の部数は質量部である。

#### 【0158】

##### <樹脂製造例>

##### (ポリエステル樹脂Iの製造)

ビスフェノールAのPO<sub>2</sub>モル付加物4.7部、ビスフェノールAのEO<sub>2</sub>モル付加物2.0部、ノボラック型フェノール樹脂（核体数約4）の4モルPO付加物2部、テレフタル酸2.4部、フマル酸2部、無水トリメリット酸5部、ポリエチレンワックス（軟化点101℃、M<sub>n</sub>:720、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>:1.33）4質量部、及びジブチルチンオキサイド0.5質量部を反応槽中に入れ、210℃でこれらを縮合重合し、ポリエステル樹脂Iを得た。ポリエステル樹脂Iの酸価は30 mg KOH/gであり、T<sub>g</sub>は56℃であった。

#### 【0159】

##### (ポリエステル樹脂IIの製造)

ビスフェノールAのPO<sub>2</sub>モル付加物4.2部、ビスフェノールAのEO<sub>2</sub>モル付加物1.5部、ノボラック型フェノール樹脂（核体数約4）の4モルPO付加物2部、テレフタル酸3.0部、フマル酸4部、無水トリメリット酸7部に上記ワックス4質量部及びジブチルチンオキサイド0.5質量部を反応槽中に入れ、ポリ

エステル樹脂IIを得た。ポリエステル樹脂IIの酸価は  $42 \text{ mg KOH/g}$  であり、 $T_g$  は  $58^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0160】

(ポリエステル樹脂IIIの製造)

ビスフェノールAのPO2モル付加物53部、ビスフェノールAのEO2モル付加物25部、ノボラック型フェノール樹脂(核体数約4)の4モルPO付加物2部、テレフタル酸15部、フマル酸2部、無水トリメリット酸3部に上記ワックス4質量部及びジブチルチンオキサイド0.5質量部を反応槽中に入れ、ポリエステル樹脂IIIを得た。ポリエステル樹脂IIIの酸価は  $15 \text{ mg KOH/g}$  であり、 $T_g$  は  $52^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0161】

(スチレン系樹脂IVの製造)

スチレン72.5質量部、*n*-ブチルアクリレート20質量部、モノ-*n*-ブチルマレート7質量部、ジビニルベンゼン0.5質量部を反応槽に入れ、公知の製造方法によりスチレン系樹脂IVを得た。スチレン系樹脂IVの $T_g$  は  $58^\circ\text{C}$  であり、酸価は  $23.0 \text{ mg KOH/g}$  であった。

#### 【0162】

##### <実施例1>

- |            |        |
|------------|--------|
| ・ポリエステル樹脂I | 100質量部 |
| ・磁性酸化鉄粒子   | 95質量部  |
| ・荷電制御剤     | 2質量部   |

上記混合物を、 $140^\circ\text{C}$  に加熱された二軸エクストルータで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、得られた粗粉碎物を、ターボミル(ターボ工業社製)を用いて、機械式粉碎させて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して重量平均粒径( $D_{40}$ )  $6.5 \mu\text{m}$  の負帯電性磁性トナー粒子を得た。

#### 【0163】

この得られたトナー粒子100質量部に対し、疎水性シリカA-1を1.35質量部と、微粒子凝集体B-1を0.1質量部と、樹脂微粒子C-1を0.08

質量部と、金属酸化物 D-1 を 1.0 質量部とを外添混合して、トナー 1 を調製した。

#### 【0164】

疎水性シリカの組成及び物性を表 1 に、微粒子凝集体の組成及び物性を表 2 に、樹脂微粒子の組成及び物性を表 3 に、金属酸化物の組成及び物性を表 4 に、トナー外添処方を表 5 に、トナーの物性を表 6 に、トナー 1 の、780 nm の波長の光の透過率に対するメタノール濃度のグラフを図 1 に示す。なお表 6 に記載の粉体特性及び濡れ性は、先の実施の形態で記載した方法に基づき測定した。

#### 【0165】

市販の LBP プリンター (L e s e r J e t 4100、HP 社製) を 1.5 倍のプリントスピードに改造し、この改造機にトナー 1 を用いて、15℃、10%RH の環境、20℃、60%RH の環境、及び 32℃、80%RH のそれぞれの環境で 2 万枚のプリント試験を行った。

#### 【0166】

画像濃度は、マクベス濃度計 (マクベス社製) で SPI フィルターを使用して、5 mm 角の画像の反射濃度を測定した。カブリは、反射濃度計 (リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製) を用いて画像形成後の白地部反射濃度最悪値  $D_s$  と、画像形成前の転写材の反射平均濃度  $D_r$  とを測定し、 $D_s - D_r$  をカブリ量として求め、カブリの評価を行った。数値の少ない方がカブリ抑制が良い。これらの評価を、初期、10000 枚時、20000 枚時に行った。これらの数値が一定であるほど、帯電安定性が良い。高温高湿下 (32℃、80%RH) におけるトナーの評価結果を表 7 に、常温常湿下 (20℃、60%RH) におけるトナーの評価結果を表 8 に、低温低湿下 (15℃、10%RH) におけるトナーの評価結果を表 9 に、それぞれ示す。

#### 【0167】

帯電量の立ち上がりの評価については、上記画出し試験機を用いて、15℃、10%RH の環境で 4 ドットの横ラインを 176 ドットスペースおきに印字した横ラインパターンを 20 秒に 1 枚の間隔で画出しする間欠プリント試験を行い、1 枚目、3 枚目、7 枚目、15 枚目、50 枚目、100 枚時に 5 mm 角の画像を

サンプリングし、画像濃度を測定した。画出し枚数の早いうちから高い画像濃度が得られているものほど帯電量の立ち上がりが早いと言える。帯電量の立ち上がり評価を表 9 に示す。

**【0 1 6 8】**

画像濃度の一様性については、上記マクベス濃度計（マクベス社製）を使用して、べた黒画像の四隅及び中央部の反射濃度を測定し、5 点平均濃度値と濃度最悪値との差から算出した。この差が小さいほど画像濃度が一様である。

**【0 1 6 9】**

画質の評価についても上記画出し試験機を用いて常温常湿環境（2 0℃、6 0 %RH）で 1 2 0 0 d p i の孤立した 1 ドットのパターンを画出しし、光学顕微鏡で画像を観察してドット再現性を以下の基準にしたがって評価した。

- A：潜像からのトナーのはみ出しが全くなく、ドットを完全に再現している
- B：潜像からのトナーのはみ出しが少しある
- C：潜像からのトナーのはみ出しが多い

**【0 1 7 0】**

画像飛び散りの評価は、上記画出し試験機を用いて、4 ドットの横ラインを 1 7 6 ドットスペースおきに印字した横ラインパターンを 1 0 秒に 1 枚の間隔で画だしする間欠プリント試験を行い、1 0 0 0 0 枚目の画像飛び散りを以下の基準にしたがって評価した。

- A：拡大観察によっても画像飛び散りの少ない画像
- B：拡大観察により飛び散りが見られるが、目視では見えない
- C：飛び散りにより、文字が多少にじむ
- D：飛び散りにより、ラインの太さにむらが出る
- E：飛び散りにより、細かな文字の一部につぶれが見られる

**【0 1 7 1】**

尾引きの評価については、上記画出し試験機を用いて、4 ドットの横ラインを 2 0 ドットスペースに印字したパターンを画出しし、ライン上で尾引いた数を数え、以下の基準にしたがって評価した。

- A：発生なし



B：3 個未満

C：3 ～ 7 個未満

D：7 ～ 1 5 個未満

E：1 5 個以上

【0 1 7 2】

ドラム融着の評価については、画像面積比率約 3 % 画像を、高温・高湿環境（3 2℃、8 0 % R H）下で 1 0 0 0 0 枚連続プリントアウトした後、A 4 サイズの記録紙全面にベタ黒画像を形成し、ベタ黒画像上に生ずる白点の発生程度を評価した。評価は、下記の基準によって行った。

A：A 4 サイズの記録紙上に白点が全く発生しない。

B：A と C の中間レベル。

C：A 4 サイズの記録紙上に白点が 1 0 点程度みられる。

D：C と E の中間レベル。

E：A 4 サイズの記録紙上に白点が 1 0 0 点以上見られる。

【0 1 7 3】

画像流れについては、画像面積比率約 3 % の画像を高温・高湿環境（3 2℃、8 0 % R H）下で 1 0 0 0 0 枚連続プリントアウトした後、1 0 0 0 0 枚後の画像流れの程度により評価した。本評価においては、経験上、画像流れが発生し易い、タルクを填料として用いている紙（3 2℃、8 0 % R H で吸湿量 1 0 % にしたもの）を評価用紙とした。なお、紙の吸湿量は、I n f r a r e d E n g i n e e r i n g 製 M O I S T R E X M X 5 0 0 0 を用いて測定した。評価は、下記の基準によって行った。

A：画像流れが全く発生しない。

B：A と C の中間レベル。

C：画像流れが発生しているが、文字が何か判別できる。

D：C と E の中間レベル。

E：画像流れが発生し、文字が何か判別できない。

【0 1 7 4】

前述した画像濃度一様性、微小ドット再現性、飛び散り、尾引き、ドラム融着

、及び画像流れの評価結果を表6に示す。

【0175】

＜実施例2～19＞

ポリエステル樹脂及び外添剤の処方を表5に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー2～19を得た。得られたトナーを実施例1と同様に評価した。トナー2～19の物性及び評価結果を表6から表9にそれぞれ示す。

【0176】

＜比較例1～5＞

樹脂及び外添剤の処方を表5に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー20～24を得た。得られたトナーを実施例1と同様に評価した。トナー20～24の物性及び評価結果を表6から表9にそれぞれ示す。

【0177】

【表1】

表1 疎水性シリカの組成及び物性

	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	帯電極性	処理剤
A-1	110	—	ヘキサメチルジシラン 及びジメチルシリコン
A-2	120	—	ジメチルシリコン
A-3	190	—	未処理

【0178】

【表2】

表2 微粒子凝集体の組成及び物性

	微粒子の種類	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	処理剤	帯電極性	使用量 (wt%)
B-1	シリカ	2.5	ジメチルシリコンオイル	—	60
B-2	シリカ	7.5	ジメチルシリコンオイル	—	22
B-3	シリカ	0.5	ジメチルシリコンオイル	—	85

【0179】

【表 3】

表 3 樹脂微粒子の組成及び物性

	樹脂の種類	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	帯電極性
C-1	メラミン系樹脂	25	+
C-2	メラミン系樹脂	35	+
C-3	メラミン系樹脂	12	+
C-4	スチレン系樹脂	12	-

【0 1 8 0】

【表 4】

表 4 金属酸化物の組成及び物性

	物質	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	帯電極性
D-1	チタン酸ストロンチウム	2	+
D-2	チタン酸ストロンチウム	11	+
D-3	チタン酸ストロンチウム	0.4	+

【0 1 8 1】

【表 5】

表 5 トナー外添処方

トナー	樹脂	疎水性シリカ		微粒子凝集体		樹脂微粒子		金属酸化物		トナーの 帯電極性
		種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	
トナー-1	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-2	I	A-1	3.00	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-3	I	A-1	0.50	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-4	I	A-1	1.35	B-1	1.0	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-5	I	A-1	1.35	B-1	0.01	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-6	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.5	D-1	1.0	+
トナー-7	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.005	D-1	1.0	+
トナー-8	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	5.0	+
トナー-9	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	0.05	+
トナー-10	I	A-1	3.00	B-1	1	C-1	0.5	D-1	5.00	+
トナー-11	I	A-1	0.50	B-1	0.01	C-1	0.005	D-1	0.05	+
トナー-12	I	A-1	1.35	B-1	0.08	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-13	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-14	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-15	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-16	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-17	I	A-1	1.35	B-1	0.1	C-1	0.08	D-1	1.0	+
トナー-18	II	A-1	1.35	B-2	0.1	C-2	0.08	D-2	1.0	+
トナー-19	III	A-1	1.35	B-3	0.1	C-3	0.08	D-3	1.0	+
トナー-20	IV	A-2	1.35	B-3	0.1	C-3	0.08	D-3	1.0	+
トナー-21	IV	A-3	1.35	B-3	0.1	C-3	0.08	D-3	1.0	+
トナー-22	IV	A-3	1.35	B-3	0.1	C-3	0.08	D-3	1.0	+
トナー-23	IV	A-3	1.35	B-3	0.1	C-4	0.08	D-3	1.0	+
トナー-24	IV	A-3	1.35	B-3	0.1	C-4	0.08	D-3	1.0	+

【0182】

【表6】

	表6 トナの物性及び評価結果									
	粉体特性		濡れ性		画像濃度		飛び散り	尾引き	ドラム融着	画像流れ
	流動性 指数	噴流性 指数	透過率80%時の MeOH濃度(体積%)	透過率10%時の MeOH濃度(体積%)	画像濃度 一様性	微小ドット 再現性				
実施例1	70	91	60	60.5	0.01	A	A	A	A	A
実施例2	68	89	58	60	0.03	B	B	A	A	A
実施例3	65	85	50	53	0.03	A	B	A	A	A
実施例4	69	90	59	60	0.03	A	B	B	A	A
実施例5	69	89	58	59	0.04	A	A	A	C	A
実施例6	69	88	59	60	0.04	A	B	A	B	A
実施例7	68	89	58	60	0.04	A	A	C	B	A
実施例8	66	86	59	60	0.05	B	B	A	A	A
実施例9	67	83	57	59	0.05	A	A	A	C	C
実施例10	66	85	58	60	0.07	B	B	A	B	B
実施例11	62	82	48	53	0.08	B	B	C	C	C
実施例12	65	86	63	65	0.05	B	B	A	C	A
実施例13	70	90	60	62	0.04	B	B	D	A	A
実施例14	70	90	60	62	0.05	A	B	A	C	D
実施例15	70	90	60	62	0.08	A	B	D	C	D
実施例16	65	86	62	64	0.07	B	A	D	C	B
実施例17	65	86	62	64	0.08	B	A	A	D	D
実施例18	70	90	58	64	0.05	B	B	B	C	C
実施例19	64	83	58	64	0.06	B	B	B	C	C
比較例1	59	73	66	73	0.08	C	C	C	C	C
比較例2	55	70	41	52	0.07	C	D	D	C	D
比較例3	53	70	42	55	0.09	C	E	E	D	D
比較例4	50	68	42	53	0.12	D	D	E	E	E
比較例5	45	65	40	52	0.20	D	E	E	E	E

【0183】

【表 7】

表 7 高温高湿下(32°C、80%RH)におけるトナーの評価結果

	初期		10000枚耐久後		20000枚耐久後	
	濃度	かぶり	濃度	かぶり	濃度	かぶり
実施例1	1.50	1.0	1.49	0.8	1.49	0.9
実施例2	1.48	1.2	1.45	1.0	1.43	1.0
実施例3	1.48	1.0	1.40	0.7	1.32	0.8
実施例4	1.50	1.1	1.46	1.0	1.43	1.0
実施例5	1.49	1.0	1.48	0.8	1.47	0.9
実施例6	1.48	1.5	1.47	1.5	1.47	1.5
実施例7	1.48	1.2	1.47	1.0	1.46	1.0
実施例8	1.48	1.4	1.45	1.4	1.42	1.4
実施例9	1.49	1.0	1.47	0.8	1.47	0.9
実施例10	1.48	1.6	1.46	1.7	1.45	1.7
実施例11	1.46	1.0	1.45	0.8	1.41	0.9
実施例12	1.48	1.2	1.42	1.0	1.41	1.1
実施例13	1.47	1.2	1.42	1.0	1.41	1.3
実施例14	1.47	1.1	1.42	1.2	1.40	1.2
実施例15	1.49	1.2	1.38	1.2	1.35	1.2
実施例16	1.48	1.4	1.43	1.4	1.42	1.4
実施例17	1.48	1.5	1.42	1.5	1.40	1.5
実施例18	1.43	1.4	1.38	1.3	1.37	1.3
実施例19	1.43	1.4	1.36	1.4	1.35	1.4
比較例1	1.38	2.0	1.26	2.1	1.25	2.1
比較例2	1.30	1.7	1.14	1.8	1.10	1.7
比較例3	1.25	1.6	1.10	1.8	1.00	1.8
比較例4	1.20	1.5	1.00	1.4	0.80	1.5
比較例5	1.00	1.8	0.80	1.9	0.70	1.9

【0184】

【表 8】

表 8 常温常湿下(20℃、60%RH)におけるト-の評価結果

	初期		10000枚耐久後		20000枚耐久後	
	濃度	かぶり	濃度	かぶり	濃度	かぶり
実施例1	1.48	1.1	1.48	0.7	1.48	0.8
実施例2	1.46	1.3	1.44	1.0	1.43	0.8
実施例3	1.46	1.1	1.40	0.8	1.37	0.8
実施例4	1.47	1.1	1.45	1.2	1.43	1.1
実施例5	1.46	1.1	1.45	1.0	1.43	1.0
実施例6	1.46	1.6	1.45	1.7	1.44	1.7
実施例7	1.46	1.3	1.46	1.0	1.45	1.0
実施例8	1.47	1.6	1.45	1.8	1.41	1.7
実施例9	1.47	1.1	1.45	1.0	1.44	1.0
実施例10	1.46	1.7	1.44	1.9	1.43	1.9
実施例11	1.45	1.1	1.44	1.0	1.42	1.0
実施例12	1.48	1.3	1.46	1.4	1.44	1.4
実施例13	1.47	1.3	1.45	1.3	1.43	1.3
実施例14	1.47	1.3	1.42	1.2	1.40	1.2
実施例15	1.45	1.2	1.38	1.0	1.35	1.1
実施例16	1.42	1.5	1.43	1.5	1.39	1.4
実施例17	1.41	1.5	1.40	1.4	1.36	1.5
実施例18	1.40	1.5	1.38	1.6	1.34	1.6
実施例19	1.43	1.7	1.36	1.8	1.33	1.8
比較例1	1.38	2.2	1.26	2.2	1.25	2.3
比較例2	1.34	1.8	1.26	1.9	1.20	1.8
比較例3	1.27	1.7	1.20	1.6	1.15	1.6
比較例4	1.20	1.8	1.00	1.9	0.80	1.9
比較例5	1.00	1.9	0.80	2.0	0.70	2.0

【0185】

【表 9】

表 9 低温低湿下(15°C、10%RH)におけるトナーの評価結果

	初期		10000枚耐久後		20000枚耐久後		帯電立ち上がり評価					
	濃度	かぶり	濃度	かぶり	濃度	かぶり	1枚目	3枚目	7枚目	15枚目	50枚目	100枚目
実施例1	1.52	1.1	1.51	1.0	1.51	1.0	1.52	1.50	1.51	1.52	1.52	1.52
実施例2	1.48	1.6	1.44	1.4	1.43	1.2	1.48	1.45	1.43	1.40	1.40	1.40
実施例3	1.48	1.1	1.42	1.0	1.40	1.2	1.48	1.45	1.44	1.43	1.44	1.44
実施例4	1.50	1.4	1.48	1.4	1.45	1.3	1.50	1.50	1.48	1.47	1.48	1.52
実施例5	1.46	1.1	1.45	1.0	1.43	1.0	1.46	1.44	1.42	1.43	1.40	1.43
実施例6	1.43	2.0	1.45	2.3	1.44	2.6	1.43	1.40	1.40	1.42	1.42	1.42
実施例7	1.46	1.4	1.46	1.1	1.45	1.1	1.46	1.45	1.45	1.45	1.43	1.44
実施例8	1.47	2.0	1.45	2.1	1.41	2.3	1.47	1.46	1.44	1.44	1.46	1.46
実施例9	1.47	1.1	1.45	1.1	1.44	1.1	1.47	1.45	1.45	1.44	1.45	1.45
実施例10	1.45	2.6	1.44	2.6	1.43	2.7	1.45	1.44	1.42	1.42	1.42	1.43
実施例11	1.45	1.3	1.44	1.0	1.42	1.0	1.45	1.44	1.44	1.43	1.44	1.44
実施例12	1.48	1.7	1.42	1.8	1.41	2.3	1.48	1.47	1.47	1.47	1.48	1.48
実施例13	1.47	1.4	1.42	1.4	1.41	1.4	1.47	1.45	1.45	1.45	1.46	1.46
実施例14	1.47	1.3	1.42	1.4	1.40	1.3	1.47	1.48	1.48	1.48	1.48	1.47
実施例15	1.49	1.4	1.38	1.3	1.35	1.3	1.49	1.48	1.47	1.47	1.47	1.47
実施例16	1.48	2.0	1.43	2.0	1.42	2.1	1.48	1.47	1.45	1.45	1.45	1.45
実施例17	1.48	2.0	1.42	2.0	1.40	2.0	1.48	1.45	1.43	1.43	1.43	1.43
実施例18	1.43	2.1	1.38	2.2	1.37	2.3	1.43	1.44	1.40	1.38	1.38	1.37
実施例19	1.43	2.4	1.36	2.4	1.35	2.4	1.43	1.43	1.43	1.40	1.36	1.35
比較例1	1.38	3.1	1.26	3.3	1.25	3.2	1.38	1.36	1.30	1.28	1.26	1.25
比較例2	1.34	2.8	1.23	2.7	1.15	2.8	1.34	1.25	1.20	1.16	1.14	1.10
比較例3	1.20	2.5	1.10	2.4	1.00	2.4	1.20	1.20	1.20	1.13	1.10	1.00
比較例4	1.00	2.5	0.80	2.6	0.70	2.5	1.00	0.80	0.70	0.70	0.80	0.70
比較例5	0.90	2.7	0.70	2.7	0.70	2.8	0.90	0.80	0.70	0.70	0.70	0.70

【0186】

## 【発明の効果】

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーにおいて、結着樹脂はポリエステル樹脂を含み、トナーのC a r rの噴流性指数が80より大きい値であり、トナーのC a r rの流動性指数が60より大きい値であり、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を780nmの波長の光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が45～65体積%の範囲内であり、かつ透過率が10%のときのメタノール濃度が45～65体積%の範囲内であることから、高速現像システムにおいてもトナーの帯電安定性に優れ、長期の使用においても画質の劣化、画像濃度の低下が生じず、また、どのような環境下においてもフェーディングのない均一な画像を実現し、かつ現像剤担持体（スリーブ）や静電潜像担持体等の、画像形成に伴いトナーが接触する部材へのトナーの固着・融着を防止し、画像流れや尾引きのない高画質なトナーを提供することができる。

【0187】



また本発明では、トナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を 7 8 0 n m の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 8 0 % のときのメタノール濃度が 5 0 ~ 6 5 体積% の範囲内であり、かつ透過率が 1 0 % のときのメタノール濃度が 5 0 ~ 6 5 体積% の範囲内であると、トナーの適性な帯電量を保つ上でより一層効果的である。

#### 【0 1 8 8】

また本発明では、トナーは、少なくともトナーと同極性に帯電する疎水性シリカと、シリコンオイル又はシリコンワニスの存在量が 2 0 ~ 9 0 質量% の微粒子凝集体とを有すると、本発明で規定する、トナーの噴流性指数及び流動性指数を実現する上でより一層効果的である。

#### 【0 1 8 9】

また本発明では、トナーは、少なくともトナーと同極性に帯電する疎水性シリカと、トナーとは逆極性に帯電する樹脂微粒子と、金属酸化物とを有すると、トナーの帯電均一性を維持し、かつトナーのチャージアップを抑制する上でより一層効果的である。

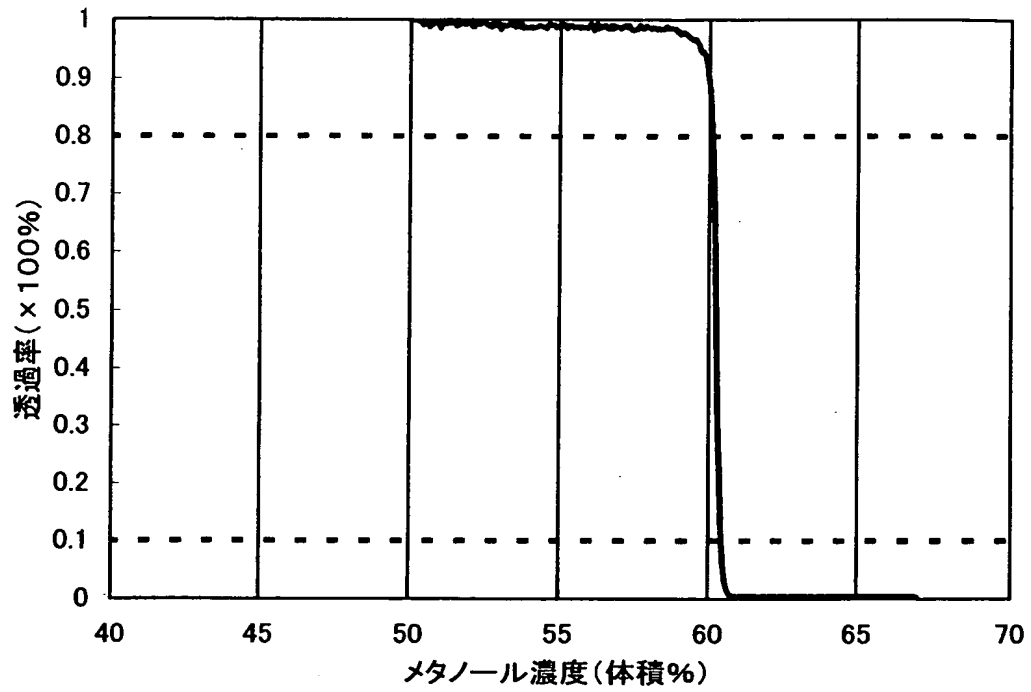
#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の実施例 1 におけるトナー 1 のメタノール濃度に対する透過率を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速現像システムにおいてもトナーの帯電安定性に優れ、長期の使用においても画質の劣化、画像濃度の低下が生じず、さらに環境安定性に優れたトナーを提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂を含む結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナーにおいて、トナーの C a r r の噴流性指数が 8 0 より大きい値であり、トナーの C a r r の流動性指数が 6 0 より大きい値であり、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を 7 8 0 n m の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 8 0 % のときのメタノール濃度が 4 5 ～ 6 5 体積 % の範囲内であり、かつ透過率が 1 0 % のときのメタノール濃度が 4 5 ～ 6 5 体積 % の範囲内であるトナー。

【選択図】 なし

特願 2002-282737

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社